



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 12 329 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 12 329.9
22 Anmeldetag: 11. 4. 94
43 Offenlegungstag: 12. 10. 95

51 Int. Cl. 6:
C 08 G 18/83
C 08 G 18/65
C 08 L 75/04
C 08 J 11/04
C 08 J 5/00
C 08 J 7/00
B 29 C 71/02
// C 08 G 18/40, 18/32,
18/73, 18/76, 18/79,
C 09 D 175/04, B 29 K
75:00

DE 44 12 329 A 1

71 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Quiring, Bernd, Dr., 51377 Leverkusen, DE; Römer,
Norbert, 41068 Mönchengladbach, DE; Meckel,
Walter, Dr., 41468 Neuss, DE

54 Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen unter Zugabe von Polyisocyanaten

57 Das Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, hergestellt mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von höchstens 0,99 (Isocyanatunterschuß) ist dadurch gekennzeichnet, daß
i) diesen Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen vor oder während der thermoplastischen Verarbeitung 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines während der Verarbeitung flüssigen Polyisocyanates zugesetzt werden,
ii) die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe nach der thermoplastischen Verarbeitung gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

DE 44 12 329 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 041/296

12/34

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, welche mit einem Isocyanatunterschluß hergestellt sind, unter Zugabe von Polyisocyanaten. Die Verfahrensprodukte zeigen sehr gute Eigenschaften.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind seit langem bekannt. Ihre Verarbeitung in der Schmelze, beispielsweise durch Spritzguß, erfordert insbesondere wegen der Hitzeempfindlichkeit der Schmelze besondere Sachkenntnis und Erfahrung. Ein Nachteil herkömmlicher TPU ist die mangelhafte Beständigkeit gegenüber polaren organischen Lösungsmitteln aber auch gegenüber Wasser.

In der DE-OS 41 15 508 ist ein Verfahren beschrieben, das die Verarbeitbarkeit und die physikalischen Eigenschaften herkömmlicher TPU dadurch verbessern soll, daß während der thermoplastischen Verarbeitung 0,05 bis 5 Massenanteile in % eines organischen Diisocyanates zugesetzt werden und die hergestellten Formkörper nach der Verarbeitung bei Temperaturen von 50 bis 150°C mindestens 1 Stunde, vorzugsweise 24 Stunden getempert werden. Nach der Lehre der obengenannten DE-OS tritt eine Molekulargewichtszunahme des Ausgangs-TPU aufgrund der Zugabe des Diisocyanates nicht während, sondern erst nach erfolgter thermoplastischer Verarbeitung ein. Es sei daher wichtig, daß die endgültige Formgebung unmittelbar nach oder während der thermoplastischen Verarbeitung unter Zusatz von Diisocyanat erfolge (Seite 3, Zeile 27 ff.) und eine Temperung von mindestens 1 Stunde, bevorzugt 24 Stunden. Bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise 100°C sich anschließe.

Die Einarbeitung des zuzusetzenden Diisocyanates erfolgt nach der Lehre der DE-OS 41 15 508 immer in der Schmelze, z. B. in einem Extruder. Diese Vorgehensweise führt zu einem teilweise irreversiblen Molekülabbau, der bei Polyurethanen stets bei höheren Temperaturen, insbesondere aber in der Schmelze eintritt. Eine andere Möglichkeit ist die Zugabe des Diisocyanates als zweite Komponente zu dem fertigen TPU in der Verarbeitungsmaschine wie z. B. der Spritzgußmaschine.

Nachteilig ist hier der für den Bediener von Spritzgußmaschinen ungewohnte Umgang mit Diisocyanaten und die Notwendigkeit des genauen Dosierens, um eine gleichmäßige Verteilung des Diisocyanates und des Ausgangs-TPU zu erreichen. Bereits geringfügige Rezepturabweichungen können zu inhomogenen und damit unbrauchbaren Spritzgußkörpern führen. Daher ist das Verfahren gemäß der obengenannten DE-OS nicht ohne weiteres in der Praxis durchführbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, thermoplastische Polyurethane zu verarbeiten, welche unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen nicht oder nur unter starkem Molekulargewichtsabbau aufzuschmelzen sind. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Zugabe von Polyisocyanaten am besten dadurch erfolgt, daß das Ausgangs-TPU mit einem unter den Verarbeitungsbedingungen flüssigen Polyisocyanat einer Quellung unterworfen wird. Ungleichmäßige Polyisocyanat/Ausgangs-TPU-Verhältnisse und Dosierprobleme lassen sich so vermeiden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, hergestellt mit einem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von höchstens 0,99 (Isocyanatunterschluß), dadurch gekennzeichnet, daß

i) diesen Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen vor oder während der thermoplastischen Verarbeitung 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines unter den Verarbeitungsbedingungen flüssigen Polyisocyanates zugesetzt werden,

ii) die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe nach der thermoplastischen Verarbeitung gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden

i) die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe vor der thermoplastischen Verarbeitung einer Quellung mit 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines unter den Verarbeitungsbedingungen flüssigen Polyisocyanates, und

ii) nach der thermoplastischen Verarbeitung gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen.

Die obengenannten Ausgangs-TPU sind erhältlich aus folgenden Rohstoffen:

- 1) im wesentlichen linearen Polyolen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 10 000,
- 2) organischen Polyisocyanaten und
- 3) gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 18 bis 399, sowie gegebenenfalls
- 4) Hilfs- und Zusatzstoffen an sich bekannter Art.

1. Als im wesentlichen lineare Polyole mit Molekulargewichten zwischen 400 und 10 000, bevorzugt zwischen 450 und 6 000, kommen erfindungsgemäß praktisch alle an sich bekannten, vorzugsweise 2, gegebenenfalls 3, in untergeordneten Mengen — auch mehr zerewitinoeffaktive Gruppen (im wesentlichen Hydroxylgruppen) enthaltenden Polyester, Polylactone, Polyether, Polythioether, Polyesteramide, Polycarbonate, Polyacetale, Vinylpolymere wie z. B. Polybutadienöle, bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltenden Polyhydroxylverbindungen, gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, sowie auch andere zerewitinoeffaktive Gruppen wie Amino-, Carboxyl-, aktive Methylen- oder Thiolgruppen enthaltende Verbindungen in Betracht. Diese Verbindungen entsprechen dem Stand der Technik und werden z. B. in DE-OS 23 02 564, 24 23 764 und 25 49 372

(US-Patent 3 963 679) und 24 02 840 (US-Patent 3 984 607) sowie in der DE-AS 24 57 387 (US-Patent 4 035 213) eingehend beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind hydroxylgruppenhaltige Polyester aus Glykolen und Adipinsäure, Phthal- und/oder Terephthalsäure sowie deren Hydrierungsprodukten, Hydroxylpolycarbonate, Polycaprolactone, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran und Mischpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran.

2. Für die Herstellung des TPU in Frage kommende Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 vorzugsweise 5 bis 10, C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13, C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12, C-Atomen bedeutet, z. B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden. Q kann auch Heteroatome enthalten.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Diisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Dicyclohexylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Diisocyanate ("modifizierte Diisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Diisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten. Die Funktionalität der Isocyanate sollte mindestens 1,8 betragen.

3. Gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen aufweisende Kettenverlängerungsmittel sind Verbindungen des Molekulargewichts 18 bis 399 mit einer Funktionalität von mindestens 1,8. Als reaktionsfähige Gruppen kommen in Frage: Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl- und Thiolgruppen. Beispielhaft genannt seien difunktionelle niedermolekulare Verbindungen wie Dialkohole, Diamine, Aminoalkohole, Ether- und Esteralkohole sowie Dicarbonsäuren wie z. B. Ethylenglykol, Butandiol-1,4 und Diethyltoluylendiamin bzw. sein Isomerengemisch, aber auch Wasser.

4. Als gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzstoffe kommen in Frage: die an sich bekannten, Füll-, Verstärkungsstoffe, Antistatika, Alterungsschutzmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente, Weichmacher, Thermoplasten, inerte Lösungsmittel, Gleitmittel und andere Verarbeitungshilfsmittel, Trennmittel, Katalysatoren jeweils anorganischer und/oder organischer Natur, wie sie dem Stand der Technik entsprechen.

Ferner können als Ausgangs-TPU eingesetzt werden:

Aus fertig ausreagierten TPU durch Reaktion mit beispielsweise Di- und/oder Polyolen, Alkanolaminen, Di- und/oder Polyaminen, Di- und/oder Polycarbonsäuren z. B. in der Schmelze unter Molekulargewichtsabbau, gegebenenfalls auch in Anwesenheit hochsiedender Lösungsmittel hergestellte Polyurethane. In diese unter Molekulargewichtsabbau ablaufende Reaktion lassen sich auch an sich nicht thermoplastische, vernetzte Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe, gegebenenfalls auch in Form von Produktionsabfällen oder Polyurethanaltmaterialien, beispielsweise Schaumstoffe, Elastomeren, ausreagierte Lacke, einsetzen und auf diese Weise einer Wiederverwendung zuführen. Es können auch durch Hydrolyse während des Gebrauches abgebaute Produkte erfindungsgemäß verwendet werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht daher darin, daß die Ausgangs-TPU aus Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, die mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von mindestens 1,00 erhalten wurden, durch Abbaureaktion mit mindestens einem Polyurethan und/oder Polyharnstoff abbauenden Agens aus der Gruppe bestehend aus Polyalkoholen, Polyaminen, Polycarbonsäuren, Aminoalkoholen, Hydroxycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren, Wasser hergestellt worden sind.

Die zur Herstellung der zu verwendenden Ausgangs-TPU benutzten Altmaterialien können an sich bekannte Füll- und Verstärkungsstoffe, Antistatika, Alterungsschutzmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente, Weichmacher, Thermoplasten, gegebenenfalls auf Polyurethan-Basis inerte Lösungsmittel, Gleitmittel und andere Verarbeitungshilfsmittel, Katalysatoren jeweils anorganischer und/oder organischer Natur, wie sie dem Stand der Technik entsprechen, enthalten.

Das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen in dem Ausgangs-TPU sollte stets unter 1 liegen. Es sollte höchstens 0,99, bevorzugt höchstens 0,98, besonders bevorzugt höchstens 0,96, betragen. Als Untergrenze ist ein Verhältnis von 0,6, bevorzugt 0,75, zu nennen.

Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Einwirkung auf TBU zu verwendende Polyisocyanate kommen in Frage:

Alle an sich bekannten aliphatischen cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen und heterocyclischen Polyisocyanate. Die Polyisocyanate sind umso besser geeignet, je geringer ihr Dampfdruck bei Raumtemperatur, insbesondere aber bei der Verarbeitungstemperatur des thermoplastischen Polyurethans ist. Vorteilhaft können auch Reaktionsprodukte von Polyisocyanaten mit Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen (Isocyanatprepolymere) eingesetzt werden.

Es können auch höherfunktionelle Isocyanate allein oder anteilig als Isocyanatkomponente im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Beispielhaft seien genannt: höhere Homologe des Diphenylmethandiisocyanats.

cyanats, Triphenylmethandi- und -triisocyanat, technisches Triisocyanatohexylbiuret, die Addukte von 2,6- und auch 2,4-Tolylendiisocyanat und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat an Trimethylolpropan oder Glycerin. Erfindungsgemäß können auch Mischungen der genannten Di- und/oder Polyisocyanate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat.

5

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Die thermoplastische Verarbeitung der Ausgangs-TPU erfolgt in der Regel auf herkömmlichen Spritzgußmaschinen, Extrudern oder Blasformmaschinen.

10 Erfindungsgemäß werden dem Ausgangs-TPU 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 1,5 bis 12 Gew.-%, eines bei der Verarbeitung flüssigen Polyisocyanates vor oder während der thermoplastischen Verarbeitung zugesetzt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Ausgangs-TPU vor der thermoplastischen Verarbeitung einer Quellung mit 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 1,5 bis 12 Gew.-% eines während dieses Vorganges flüssigen Polyisocyanates unterworfen. Dies geschieht dadurch, daß man das Ausgangs-TPU in einem an sich bekannten Mischaggregat des Standes der Technik mit dem flüssigen Polyisocyanat so lange mischt, bis keine flüssige Phase mehr erkennbar ist. Bei festen Isocyanaten wird diese Behandlung oberhalb des Schmelzpunktes des Polyisocyanates durchgeführt. Als Mischaggregate seien beispielsweise folgende genannt: Taumel-, Pflugschar-, Eirich-, Static-, Nauta-, Wirbelschicht- und Wohlfahrt-Mischer. Daß das
20 Polyisocyanat in das Ausgangs-TPU eindiffundiert und dieses nicht nur umhüllt, ist leicht nachweisbar, wenn man das mit dem Polyisocyanat gequollene Ausgangs-TPU mit einem Lösungsmittel wie z. B. Cyclohexan oder Aceton, in dem sich das Polyisocyanat leicht löst, das Ausgangs-TPU jedoch nicht einmal angequollen wird, behandelt und anschließend den Isocyanatgehalt der Lösung bestimmt.

25 Aufgrund der Tatsache, daß das Polyisocyanat in das Ausgangs-TPU, das in der Regel als Granulat oder Pulver vorliegt, eindringt und es nicht umhüllt, ist dieses schädlichen Einflüssen wie z. B. der Luftfeuchtigkeit kaum ausgesetzt und wird damit derartigen Einflüssen gegenüber überraschend unempfindlich. Andererseits sind die Isocyanatgruppen in dem thermoplastischen Polyurethan so stark verdünnt, daß sie für Reaktionen wie die Di- oder Trimerisation während der Lagerung praktisch nicht zugänglich sind.

30 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren einer Quellung mit Polyisocyanaten unterworfenen Polyurethane(-harnstoffe) sind nach ihrer Herstellung über einen längeren Zeitraum vor der thermoplastischen Verarbeitung lagerfähig, ohne daß sich die Verarbeitungseigenschaften beispielsweise im Spritzgußverfahren verändern.

Wie bei anderen Polyurethanen ist eine längere Feuchtelagerung der erfindungsgemäß mit Polyisocyanaten behandelten Ausgangs-TPU in der Wärme nicht zu empfehlen.

35 Es zeigte sich, daß durch Quellung mit Polyisocyanaten vorbehandelte Ausgangs-TPU im erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren eine bessere Fließfähigkeit sowohl gegenüber herkömmlichen thermoplastischen Polyurethanen als auch gegenüber den gemäß DE-OS 41 15 508 hergestellten Produkten besitzen.

Darüber hinaus stellt die Quellung eines Ausgangs-TPU mit Polyisocyanaten eine weitaus produktschonendere Verfahrensweise dar, als die gemeinsame thermoplastische Verarbeitung von Ausgangs-TPU und Polyisocyanat. Außerdem ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren leicht möglich, eine bereits erfolgte Isocyanatdosierung noch vor der endgültigen thermoplastischen Verarbeitung ohne höhere thermische Belastung zu korrigieren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch die gemeinsame Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen verschiedener Härte zu einem homogenen Produkt. In beschränktem Umfang ist auch die Mitverwendung von Rohstoffen mit einer deutlich über 2 liegenden Funktionalität möglich, die zu echten,
45 d. h. später nach Aushärtung nicht mehr schmelzbaren Duroplasten führt.

Während des Quellungsprozesses des Ausgangs-TPU mit Hilfe des zugegebenen Polyisocyanates können gegebenenfalls noch Hilfs- und Zusatzstoffe der erfindungsgemäßen Mischung zugegeben werden. Beispielhaft seien genannt: Katalysatoren, Gleit- oder Trennmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Thermoplasten, gegebenenfalls auch thermoplastische Polyurethane, Fasern oder auch Lösungsmittel.

50 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten thermoplastischen Polyurethane sind beständiger gegen hydrolytischen Abbau als die herkömmlichen, mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den isocyanatreaktiven Gruppen von 1 oder etwas mehr als 1 hergestellten Produkte.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe finden mannigfaltige Verwendung bei der Herstellung von massiven und geschäumten Formkörpern, Beschichtungen, Folien, Verklebungen wie z. B.
55 Teilen für den Fahrzeugbau und für Sportgeräte.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

60

100 Gew.-Teile eines Polyesters aus Butandiol-1,4 und Adipinsäure mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 2200 g/mol werden mit 10,0 Gew.-Teilen Butandiol-1,4, 0,6 Gew.-Teilen Bis-stearoyl-ethylendiamin und 0,2 Gew.-Teilen 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol versetzt und 30 Minuten bei 80°C und 10 mbar entwässert. Das Polyolgemisch wird anschließend bei 100°C mit 39,6 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,01) umgesetzt. Das noch flüssige Reaktionsgemisch wird auf Teflonbleche gegossen. Nach Tempe-
65 rung von 20 Stunden bei 100°C wird das Polyurethan granuliert und anschließend in einer Spritzgußmaschine des Typs Anker V14 zu aus verschiedenen Prüfkörpern zusammengesetzten Spritzlingen verarbeitet. Man erhält homogene und transparente Spritzlinge. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Zusammensetzung des Polyolgemisches entspricht dem Beispiel 1. Die Umsetzung erfolgt mit 37,2 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 0,95). Die weitere Verarbeitung wird wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 3

1000 Gew.-Teile Granulat des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyurethanes werden nach 20-stündiger Trocknung unter Vakuum bei 80°C im Eirichmischer auf 80°C aufgeheizt und mit 49,4 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,2) versetzt. Nach 15-minütiger Nachrührzeit und Lagerung über Nacht bei 50°C unter Vakuum wird das Granulat wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die entstehenden Spritzlinge sind homogen und transparent. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 4a bis g

1000 Gew.-Teile des wie in Beispiel 2 hergestellten Granulates werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, im Eirichmischer auf 130°C aufgeheizt und mit:

- a) 28,2 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- b) 33,3 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- c) 44,4 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- d) 56,5 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- e) 80,6 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- f) 100,2 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- g) 122,8 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt.

Die Nachrührzeit bei 130° beträgt 15 Minuten. Nach Lagerung bei 50°C im Vakuum werden die Granulate wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 5

100 Gew.-Teile eines Polyesters aus Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und Adipinsäure mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 2000 g/mol werden mit 0,3 Gew.-Teilen Trimethylolpropan und 0,6 Gew.-Teilen Bis-stearoyl-ethylendiamin versetzt und 30 Minuten bei 80°C und 10 mbar entwässert. Das Polyolgemisch wird nach Aufheizen auf 140°C mit 23,4 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat versetzt und das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 90°C gelagert. Das Prepolymer wird bei 130°C mit 5,7 Gew.-Teilen Butandiol-1,4 (NCO/OH-Verhältnis 0,95) endverlängert und auf Teflonbleche gegossen. Nach Temperung von 20 Stunden bei 100°C wird das Polyurethan granuliert und anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 6a bis c

1000 Gew.-Teile des unter Beispiel 5 hergestellten und getrockneten Granulates werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit:

- a) bei 130° mit 29,9 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- b) bei 80° mit 34,6 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und
- c) bei 110° mit 31,8 Gew.-Teilen eines Gemisches (Gewichtsverhältnis 1 : 1) aus Naphthylen-1,5-diisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat versetzt.

Die Rührzeit beträgt jeweils 15 Minuten. Anschließend werden die Granulate wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 7a bis e

1000 Gew.-Teile eines wie unter Beispiel 2 beschrieben hergestellten Polyurethans mit geringerem Kettenverlängereranteil werden wie in Beispiel 3 ausgeführt mit:

- a) 19,3 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- b) 29,7 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- c) 40,5 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat
- d) 50,8 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C und
- e) mit 60,2 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C versetzt.

Die Rührzeit beträgt jeweils wieder 15 Minuten. Die Granulate werden wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 8a bis h

1000 Gew.-Teile eines wie unter Beispiel 2 hergestellten Polyurethans mit höherem Kettenverlängereranteil werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit:

- a) 39,5 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C und
- b) 59,4 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C und
- c) 79,0 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C und
- d) 99,2 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C und
- e) 33,0 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C
- f) 50,1 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C
- g) 66,8 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C
- h) 83,0 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C versetzt.

Die Rührzeit beträgt jeweils wieder 15 Minuten. Die Granulate werden wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 9

680 Gew.-Teile des in Beispiel 8 eingesetzten Polyurethans werden mit 580 Gew.-Teilen des in Beispiel 7 eingesetzten Polyurethans 10 Minuten im Eirichmischer vermischt, anschließend getrocknet und wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Spritzlinge sind homogen und ergeben die in Tabelle 1 unter Beispiel 9a aufgeführten mechanischen Kenndaten. 1260 Gew.-Teile dieser Polyurethanabmischung werden wie in Beispiel 3 vorbehandelt und anschließend mit 31,1 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bei 80°C versetzt. Das Granulat wird wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind unter 9b in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 10

1000 Gew.-Teile eines Polyurethangießelastomers, hergestellt aus Polyethylenadipatdiol, Butandiol-1,4 und Naphthylen-1,5-diisocyanat, mit einer Shorehärte von 93 A werden in einem Doppelwellenextruder mit 8,5 Gew.-Teilen Butandiol-1,4 bei Gehäusetemperaturen zwischen 150°C und 250°C extrudiert. Die Schmelze wird auf Blechen aufgefangen, anschließend granuliert und wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 1 unter Beispiel 10a zusammengefaßt.

1000 Gew.-Teile des obigen Granulates werden wie in Beispiel 3 vorbehandelt und im Eirichmischer mit 46,8 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat bei 130°C vermischt. Das Granulat wird wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die mechanischen Kenndaten sind unter 10b in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bsp.	100 % MPa	300 % MPa	Reißf. MPa	Bruchd. %	Shore A	Elast. %	DVR* 24 Std. 70°C
1	6,3	17,6	39,1	465	87	40,2	57 %
2	5,5	6,6	6,7	316	80	37,0	-
3	10,5	24,5	47,6	403	91	41,5	30,3
4a	7,9	19,9	45,4	457	88	43,9	-
b	8,0	19,0	43,9	460	89	43,8	-
c	9,1	20,4	48,5	485	88	41,9	-
d	8,5	19,5	49,1	467	90	41,9	-
e	9,2	19,9	51,5	515	91	34,6	-
f	10,5	22,0	56,5	461	91	36,9	29,3 %
g	11,7	23,6	52,5	425	93	39,2	28,0 %
5	7,3	10,0	14,1	571	87	46,7	-
6a	9,4	17,7	51,3	506	89	47,7	14,6 %
b	7,4	15,0	36,5	437	87	39,6	23,3 %
c	8,8	16,8	51,3	473	89	41,8	20,8 %
7a	7,9	25,6	31,2	348	84	48,1	-
b	7,9	26,7	41,8	382	84	44,0	-
c	7,1	24,3	57,5	430	85	44,2	-
d	7,7	25,0	60,6	423	87	42,2	29,1 %
e	6,9	28,9	38,4	386	86	42,4	21,1 %
8a	16,8	36,7	44,7	346	96	36,0	35,1 %
b	17,9	36,2	54,3	393	95	36,5	35,7 %
c	18,9	33,9	55,3	398	98	38,8	37,9 %
d	20,0	34,6	53,4	400	98	39,6	34,7 %
e	18,1	37,6	51,2	378	96	36,0	35,8 %
f	18,8	35,8	54,6	407	97	37,0	36,5 %
g	19,2	32,3	54,5	426	98	37,8	36,5 %
h	20,9	33,6	54,6	409	96	39,2	36,1 %
9a	9,7	13,8	20,0	539	92	43,0	-
b	10,3	17,7	32,3	532	92	35,8	-
10a	7,2	-	9,8	200	86	37,4	-
b	9,8	22,1	50,2	546	90	36,5	-

*) Druckverformungsrest

Beispiel 11

1000 Gew.-Teile eines gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyurethans werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit 41,9 Gew.-Teilen eines durch Trimerisierung von Hexamethylen-diisocyanat erhaltenen Polyisocyanates bei 80°C 15 Minuten im Eirichmischer vermischt. Das Granulat wird anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 12

100 Gew.-Teile eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol werden mit 2,0 Gew.-Teilen Butandiol-1,4, 0,5 Gew.-Teilen Isophorondiamin, 0,6 Gew.-Teilen Bis-stearoyl-ethylendiamin und 14,6 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 0,95) wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt.

1000 Gew.-Teile des so hergestellten Granulates werden wie in Beispiel 3 beschrieben im Eirichmischer bei 80°C mit 15,5 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat vermischt. Das Granulat wird anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet. Man erhält Spritzlinge mit einer Reißfestigkeit von 36,5 MPa.

Beispiel 13

Die gleichen Ausgangsmaterialien wie in Beispiel 3 werden miteinander umgesetzt jedoch mit dem Unterschied, daß sofort nach der Diisocyanatzugabe 0,03 Gew.-Teile Titantrabutylat, gelöst in 1 Vol.-Teil Toluol, zugesetzt werden.

Beispiel 14

Die Spritzlinge aus Beispiel 3 werden einer Hydrolysealterung in Wasser bei 80°C unterworfen.

Als Vergleich wird ein Polyurethan mitgeprüft, welches entsprechend Beispiel 1, nur mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,2 (gleiches NCO/OH-Verhältnis wie in Beispiel 3) aus gleichen Rohmaterialien hergestellt wurde.

Die Reißfestigkeitswerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist durch die Quellung mit Diisocyanat eine deutlich bessere Hydrolysestabilität zu erzielen.

Tabelle 2

Lagerzeit (Tage)	Reißfestigkeit in MPa Beispiel 3	Vergleich
0	47,8	41,7
3	48,4	32,5
7	48,3	28,9
14	44,3	23,8
21	29,7	14,4

Beispiel 15

1000 Gew.-Teile des unter Beispiel 2 hergestellten Polyurethans werden nach 20-stündiger Trocknung unter Vakuum bei 80°C im Eirichmischer auf 80°C hochgeheizt, mit 18,5 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,02) versetzt und wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Spritzlinge zeigen eine Reißfestigkeit von 32,3 MPa. Die Spritzlinge werden anschließend wieder granuliert.

1000 Gew.-Teile dieses Granulates werden im Eirichmischer bei 80°C nochmals mit 46,9 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,2) abgemischt und anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet.

Man erhält Spritzlinge mit einer Reißfestigkeit von 44,8 MPa.

Beispiel 16

100 Gew.-Teile eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol-1,6 und Neopentylglykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2000 g/mol werden mit 10,0 Gew.-Teilen Butandiol-1,4, 0,6 Gew.-Teilen Bis-stearoylethylendiamin, 0,2 Gew.-Teilen 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und 25,7 Gew.-Teilen Hexamethyldiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 0,95) zur Reaktion gebracht. Die Herstellung und Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

1000 Gew.-Teile des Granulates werden im Eirichmischer bei 80°C mit 58,7 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,2) abgemischt und anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Reißfestigkeit der Spritzlinge liegt bei 33,2 MPa.

Beispiel 17a und b

Jeweils 5 Gew.-Teile des unter Beispiel 3 hergestellten Granulates werden a) 1 Minute, b) 10 Minuten bei Raumtemperatur mit 25 Vol.-Teilen Aceton verrührt. Nach Abdekantieren und nochmaligem, kurzzeitigem Nachwaschen mit 25 Vol.-Teilen Aceton werden die Lösungen mit 20 Vol.-Teilen einer 1n Dibutylaminlösung in Chlorbenzol versetzt und anschließend gegen 1n Salzsäure titriert. Die gefundenen Gehalte an freien Isocyanatgruppen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden nach 1 Minute ca. 15%, nach 10 Minuten ca. 30% des ursprünglichen Diisocyanatgehaltes im Granulat gefunden. Da Aceton ein sehr gutes Lösungsmittel für 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ist, zeigt das Ergebnis, daß das Diisocyanat also in das Polyurethan eindiffundiert war. Nur geringe Mengen umhüllen das Granulat.

Tabelle 3

Rührzeit Min.	NCO
1	0,16%; 0,19%
10	0,44%; 0,44%

Beispiel 18

1000 Gew.-Teile des Polyurethangranulates aus Beispiel 2 werden im Eirichmischer bei 80°C mit 35,2 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,1) vermischt und anschließend durch eine 2,5 cm breite, beheizte Düse extrudiert. Man erhält 0,5 mm dicke Folien, die nach Temperung (24 Stunden bei 100°C) eine Reißfestigkeit von 43,2 MPa ergeben.

Beispiel 19

100 Gew.-Teile eines Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 2000 g/mol werden mit 25 Gew.-Teilen Butandiol-1,4, 0,6 Gew.-Teilen Bis-stearoylethylendiamin, 0,2 Gew.-Teilen 2,6-Ditert.-butyl-p-kresol und 65,6 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 0,81) zur Reaktion gebracht.

Die Herstellung und Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. 1000 Gew.-Teile des Granulates werden im Eirichmischer bei 80°C mit 122,2 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,1) abgemischt.

500 Gew.-Teile dieses Granulates und 500 Gew.-Teile des Granulates aus Beispiel 18 werden abgemischt und anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet. Man erhält Spritzlinge mit einer Reißfestigkeit von 32,3 MPa.

Beispiel 20

4000 Gew.-Teile des Polyurethangranulates aus Beispiel 1 werden mit 165,9 Gew.-Teilen Naphthylen-1,5-diisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,2) bei 130°C im Eirichmischer versetzt. Ein Teil des Granulates wird sofort, der Rest nach 1 Monat, 4 und 6 Monaten durch Spritzguß wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Zwischenlagerung erfolgt in einem Polyethylensack innerhalb eines verschlossenen Metallgefäßes. Die mechanischen Kenndaten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Beispiel 21

4000 Gew.-Teile des Polyurethangranulates aus Beispiel 1 werden mit 199,3 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis 1,2) bei 80°C im Eirichmischer versetzt. Die weitere Behandlung erfolgt wie in Beispiel 20 beschrieben. Die mechanischen Kenndaten sind ebenfalls in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Bsp.	Lagerzeit Mon.	100 % MPa	300 % MPa	Reißf. MPa	Bruchd. MPa	Shore A	Elast. %	DVR* 24 Std. 70°C
20	0	8,0	21,7	55,0	449	89	38,4	20,0 %
	1	7,1	18,5	45,3	442	89	37,6	20,3 %
	4	7,8	19,2	59,2	487	88	40,2	23,6 %
	6	9,8	23,9	55,9	489	88	37,2	23,2 %
21	0	7,3	20,2	49,7	431	89	36,4	17,0 %
	1	7,3	20,6	49,0	421	89	37,4	18,6 %
	4	7,2	18,5	51,5	449	88	39,5	18,8 %
	6	7,7	20,9	58,5	468	88	37,9	22,5 %

* Druckverformungsrest

Beispiel 22

1000 Gew.-Teile des unter Beispiel 1 hergestellten Polyurethans werden 10 Tage bei 80°C in Wasser gelagert. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum bei 80°C wird das Granulat wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Die Spritzlinge zeigen eine Reißfestigkeit von 19,3 MPa.

1000 Gew.-Teile dieses hydrolysierten Granulates werden im Eirichmischer bei 80°C mit 48,8 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO/OH-Verhältnis = 1,2) abgemischt und anschließend wie in Beispiel 1 verarbeitet. Man erhält Spritzlinge mit einer Reißfestigkeit von 33,2 MPa.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, hergestellt mit einem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von höchstens 0,99 (Isocyanatunterschub), dadurch gekennzeichnet, daß

i) diesen Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen vor oder während der thermoplastischen Verarbeitung 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines während der Verarbeitung flüssigen Polyisocyanates zugesetzt werden,

ii) die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe nach der thermoplastischen Verarbeitung gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

2. Verfahren zur thermoplastischen Verarbeitung von Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, hergestellt mit einem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von höchstens 0,99 (Isocyanatunterschub), dadurch gekennzeichnet, daß

i) diese Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe vor der thermoplastischen Verarbeitung eine Quellung mit 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines während der Verarbeitung flüssigen Polyisocyanates erfahren haben,

ii) die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe nach der thermoplastischen Verarbeitung gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von höchstens 0,98, bevorzugt höchstens 0,96 hergestellt werden.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß den thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen oder Polyurethanharnstoffen 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 12 Gew.-% mindestens eines während der Verarbeitung flüssigen Polyisocyanates zugesetzt werden.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe eine Quellung mit 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 12 Gew.-%, mindestens eines bei diesem Vorgang flüssigen Polyisocyanates erfahren haben.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Polyure-

thane und/oder Polyurethanharnstoffe aus Polyurethanen und/oder Polyurethanharnstoffen, die mit einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von mindestens 1,00 hergestellt wurden, durch Abbaureaktion mit mindestens einem Polyurethan und/oder Polyharnstoff abbauenden Agens aus der Gruppe bestehend aus Polyalkoholen, Polyaminen, Polycarbonsäuren, Aminoalkoholen, Hydroxycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren, Wasser hergestellt worden sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -